

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-530495

(P2002-530495A)

(43) 公表日 平成14年9月17日 (2002.9.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 31/04		C 0 8 L 31/04	S 4 F 0 7 0
C 0 4 B 16/04		C 0 4 B 16/04	4 J 0 0 2
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	A 4 J 0 1 1
2/24		2/24	Z 4 J 0 4 0
218/08		218/08	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-583982(P2000-583982)
(86) (22) 出願日 平成11年11月19日 (1999.11.19)
(85) 翻訳文提出日 平成13年5月18日 (2001.5.18)
(86) 国際出願番号 P C T / E P 9 9 / 0 8 8 9 2
(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 3 1 1 5 9
(87) 国際公開日 平成12年6月2日 (2000.6.2)
(31) 優先権主張番号 1 9 8 5 3 4 6 1 . 2
(32) 優先日 平成10年11月19日 (1998.11.19)
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 エロテックス アーゲー
スイス国 C H - 6 2 0 3 ゼンバッハ シュ
タツィオーン インドゥストリーシュトラ
ーセ 17アー
(72) 発明者 クスターズ・ヨース エム. エイチ.
イギリス国 サリー S M 2 6 L R サ
ットン マルグレーブロード 79 ビバリ
ーコート 15
(72) 発明者 ケリカー・ロベルト
スイス国 C H - 6 2 0 8 オーバーキルヒ
ウンターホーフシュトラーセ 14
(74) 代理人 弁理士 永井 義久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酢酸ビニル-エチレン共重合体をベースにしたラテックス粒子、その製造方法および使用方法

(57) 【要約】

本発明は、保護コロイドで安定化された共重合体ラテックス粒子で、酢酸ビニル-共重合体と必要であれば別のモノマーをベースにした不均質形態を有し、これらラテックス粒子のエチレン含有量が、モノマーの全量に対して30重量%より低い、前記共重合体ラテックス粒子に関し、これら粒子は、外側相で、酢酸ビニルポリマーと、外側相のモノマーに対して実質的に0~40重量%のエチレンとを有する、前記外側相、および内側相で、酢酸ビニルポリマーと、内側相のモノマーに対して実質的に0~40重量%のエチレンとを有する、前記内側相を含み、さらにこれら2つの相のうち少なくとも1つがエチレンを含むものである。本発明はまた、不均質形態を有する共重合体ラテックス粒子の水性分散体の製造方法およびそれらの利用にも関する。本発明は、不均質形態が意図どおりの様式で得られること、つまり、コア-シェル形態か逆のコア-シェル形態かについて、そして内側相と外側相の組成についても、示された範囲内でフレキシブルな様式で変えられることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】保護コロイドで安定化された共重合体ラテックス粒子で、酢酸ビニル-エチレン共重合体と必要であれば別のモノマーをベースにした不均質形態を有し、これらラテックス粒子のエチレン含有量が、モノマーの全量に対して30重量%より低い、前記共重合体ラテックス粒子において、

酢酸ビニルポリマー、および当該外側相のモノマーに対して実質的に0～40重量%のエチレンを含む外側相と、

酢酸ビニルポリマー、および当該内側相のモノマーに対して実質的に0～40重量%のエチレンを含む内側相とを含み、

さらにこれら2つの相のうち少なくとも一方がエチレンを含むことを特徴とする、前記共重合体ラテックス粒子。

【請求項2】ラテックス粒子のエチレン含有量が、モノマーの全量に対して、実質的に2～30、特に実質的に5～25重量%であることを特徴とする、請求項1記載の共重合体ラテックス粒子。

【請求項3】外側相と内側相とが異なるガラス転移温度 T_g を有し、硬いほうの相のガラス転移温度 T_g は実質的に20～35℃で、柔らかいほうの相のガラス転移温度 T_g は実質的に-40～+20℃であることを特徴とする、前記請求項の少なくとも1つに記載の共重合体ラテックス粒子。

【請求項4】内側相の外側相に対する重量比が、実質的に95：5～5：95、特に実質的に75：25から実質的に40：60までであることを特徴とする、前記請求項の少なくとも1つに記載の共重合体ラテックス粒子。

【請求項5】別のモノマーが、脂肪族ビニル (C_3-C_{20}) -カルボン酸エステル、(C_1-C_{20}) -アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、必要であればエポキシおよび/またはヒドロキシル基に置換されたもの、脂肪族 (C_1-C_{20}) -アルコールのマレイン酸ジエステル、スルホン化またはスルホン酸基-担持モノマー、 α 、 β -不飽和カルボン酸、Nメチロール基-担持モノマー、(C_1-C_{20}) -アルケニルメタクリル酸エステル、陽イオン性モノマー、ラジカル反応を行うジ-および/またはトリ-オレフィンとしての架橋性モノマーとして存在することを特徴とする、前記請求項の少なくとも1つに記載の共重合体ラテックス粒子。

【請求項6】不均質形態が、架橋反応性を備えて組込まれるモノマーによって、安定化されることを特徴とする、前記請求項の少なくとも1つに記載の共重合体ラテックス粒子。

【請求項7】外側相がイオン性モノマーを含むことを特徴とする、前記請求項の少なくとも1つに記載の共重合体ラテックス粒子。

【請求項8】イオン性モノマーの含有量が、該当する相のモノマーの全量に対して、実質的に0.2～10.0重量%であることを特徴とする、請求項7記載の共重合体ラテックス粒子。

【請求項9】ラテックス粒子が粒子形状で、または水性分散体形状で、存在することを特徴とする、前記請求項の少なくとも1つに記載の共重合体ラテックス粒子。

【請求項10】不均質形態を有する共重合体ラテックス粒子の水性分散体の製造方法であって、エチレンの形態をしたモノマー、酢酸ビニルの形態をしたモノマー、および必要であれば別のモノマーを共重合させることによって行われ、いっぽうで保護コロイド、開始剤、および必要であれば表面活性剤とを導入する、前記製造方法において

(1) 保護コロイド、開始剤、および必要であれば表面活性剤の存在下で、そして必要であればエチレンの存在下で、エチレンを添加する場合にはエチレン圧を50 barより低く設定して、酢酸ビニルを乳化重合する工程、そして

(2) (a) エチレン圧が実質的に60 barより高くなるような量のエチレンを添加することによって、または (b) イオン性モノマー、および必要であればエチレンを添加することによって、酢酸ビニルでの乳化重合を続けて行う工程を含むことを特徴とする前記製造方法。

【請求項11】工程(1)における乳化重合で、エチレン圧を実質的に10～49 barに設定することを特徴とする、請求項10記載の製造方法。

【請求項12】工程(2)における乳化重合で、エチレン初期圧を実質的に61～125 barに設定することを特徴とする、請求項10または11記載の製造方法。

【請求項13】工程(1)において、温度を実質的に40～100℃に、お

よび工程（２）において、実質的に60～100℃に設定することを特徴とする、前記請求項10～12の少なくとも1つに記載の製造方法。

【請求項14】エチレンを工程（１）で用いる場合、1重量部の酢酸ビニルに対して、エチレンを実質的に0.01～0.5重量部とすることを特徴とする、前記請求項10～13の少なくとも1つに記載の製造方法。

【請求項15】ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、スターチ誘導体および/またはポリビニルピロリドン、保護コロイドとして用いることを特徴とする、前記請求項10～14の少なくとも1つに記載の製造方法。

【請求項16】保護コロイドの使用量が、モノマーの全量に対して、実質的に2.0～20重量％であることを特徴とする、前記請求項10～15の少なくとも1つに記載の製造方法。

【請求項17】モノマーの全量に対して、実質的に0.1～20重量％のシードラテックスを用いて、乳化重合を行うことを特徴とする、前記請求項10～16の少なくとも1つに記載の製造方法。

【請求項18】得られた分散体を、一般的な手法によって、特に噴霧乾燥または凍結乾燥によって、再分散性粉末に変化させることを特徴とする、前記請求項10～17の少なくとも1つに記載の製造方法。

【請求項19】プラスチックを含有するセメントボンド系において、特にモルタル、セメント染料、接着剤において、ならびに

セメントを含まないプラスチックボンドバインダーにおいて、特にせっこうモルタル、しっくいのほか、カーペット、材木、粉末および床用の接着材において、ならびに

壁紙用のり、分散粉末化された染料、グラスファイバー複合材料系において、請求項1～9の少なくとも1つに記載の共重合体ラテックス粒子を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、酢酸ビニル-エチレン共重合体をベースにした、不均質形態の、保護コロイドで安定化された共重合体ラテックス粒子、その製造方法および利用プロセスに関する。

【0002】

最近しばらくの間、鉱物質建築材料を改質するのに、安定化された水性ポリマー分散体（ラテックス）としての共重合体、好ましくは再分散性粉末としての共重合体を用いることが多くなってきた。このような添加剤によって、モルタル、コンクリートなどの鉱物質建築材料の特徴的外形が、意図どおりにコントロールできるようになる。そしてこれらの共重合体は、非常に広範囲なモノマーをベースにできる。この改質作用は、使用する共重合体の化学的特性よりも、物理的特性のほうを基本とすることが多い。とりわけ酢酸ビニルとエチレンのモノマーをベースにした共重合体は、建築分野で水硬系の改質添加物として、特に有利である。

【0003】

これに関して、いわゆる不均質ラテックス形態の製造に関心がよせられている。このようなラテックス粒子はそれらの分子構造によって特別な特性を提供し、一般的な利用ばかりでなく、望ましい特性をより意図どおりに設定することも可能となる。ラテックス粒子のこの不均質構造では、相対的に疎水性の領域と相対的に親水性の領域とが、それぞれのケースに応じて、分けられる。標準状態においては、親水性シェル（外側相）と疎水性コア（内側相）という形態が、一般的に、従来の乳化重合でより容易に製造できるものであるため、熱力学的平衡をはかって形成されることが多い。しかし、先ずシェルができて次いでコアができる、いわゆる逆のコアシェル構造を備えた系を製造することは、はるかに難しい。たとえばエチレンを用いていわゆる加圧重合を行う場合に、特にそうである。

【0004】

本明細書の述べるコア-シェル形態は、保護コロイドや界面活性剤がポリマー粒子の表面上に配列されて、追加層においてその粒子を安定化させようとする、

本技術分野ですでに公知の安定化されたラテックス粒子のことではないことに留意されたい。そうではなくて、このポリマー粒子それ自体が本発明を構成するものでなければならない、つまり不均質形態を有していなければならないということである。

【0005】

水性ポリマー分散体ばかりでなく、改質様式で作用するポリマー添加剤の極めて適切な別の応用としては、そのような分散体から乾燥によって得られる再分散性粉末もある。これらの粉末は、容易な処理、より簡便でスペースをとりにくい運搬、簡易供与、低コスト保管など、非常に有利なものである。さらに粉末形状は、分散媒体である「水」が簡単に得られるので、この点でも望ましい。

【0006】

従来技術から多くの出版物が、酢酸ビニル-エチレン共重合体を取り扱っており、その一部は再分散性粉末にするものである。たとえば、EP 444 827 A1は、コア-シェル構造を有する共重合体粒子について述べているが、ここでは T_g 値が $0 \sim -30^\circ\text{C}$ の範囲にあり、そしてコアは、 $10 \sim 30$ 重量%のアルキレンと $1 \sim 10$ 重量%のアルキルアクリレートばかりでなく、 10 から 60 重量%のアルカン酸ビニル (vinyl alkanoate)、 $10 \sim 40$ 重量%の特定の化学式を有するビニルエステル、そして $0.1 \sim 5$ 重量%のビニルシランを含有する。これらの粒子は、着色表面コーティング用の共重合体エマルジョンとして用いられる。ただし、分散性粉末については述べられていない。

【0007】

1969年のDE-OS 2 055 978は、水性グロスペイントの製造に関するもので、このペイントは酢酸ビニル-エチレン共重合体をバインダーとして含んでいる。この共重合体は、(1) 水、触媒、少量の酢酸ビニルで、水性重合開始媒体を作り、(2) 酢酸ビニルを重合し、(3) エチレンをこの反応混合物中に導入し、圧力を $3.5 \sim 105 \text{ atu}$ とするとともに、酢酸ビニルとアクリルアミドを徐々に添加し、両方のモノマーを、予め形成した酢酸ポリビニルの存在下で、 $40 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度で、重合し、(4) 過剰圧力を除き、(5) 水溶性の乳化剤と少量のアクリル酸アルキルとを添加し、そして(6) 得られたポリマーの分散体の

存在下で、アクリル酸アルキルを重合することによって製造される。表面活性剤が、最初の重合工程にあってもよい。しかし、これは不均質形態を製造することは無理である。そのうえ、分散体のみであり、再分散性粉末については述べられていない。

【0008】

EP 757 065 A3によれば、保護コロイドで安定化された共重合体が作られており、この共重合体のガラス転移温度は -40°C ～ 10°C であり、エチレン含有量は、モノマー全量に対して少なくとも30重量%であり、この共重合体粒子の不均質構造には、最初の共重合体相と最終の共重合体相とが含まれており、最初の共重合体相は酢酸ビニルとこの相中のモノマー全量に対して40重量%以上のエチレンを含み、最終の共重合体相は酢酸ビニルとこの相中のモノマー全量に対して5～40重量%のエチレンを含む。

【0009】

この共重合体の製造方法は、酢酸ビニルとエチレン、そして必要であれば別の共重合用モノマーの重合をベースにしており、これらモノマーの一部は保護コロイドの存在下に55～150 barのエチレン圧でラジカル共重合を行い、必要であれば別のモノマーの重合も行い、次いで、1～55 barのエチレン圧のもとでさらなるラジカル共重合が行われる。ここで述べられた共重合体は、建築材料のバインダーやシーリングスラッジとして、分散体や再分散性粉末として使用される。

【0010】

本発明の課題は、上記の酢酸ビニル-エチレン共重合体ラテックス粒子や水性分散体を発展させて、有利な特性は保持しつつ、個々のケースによってはさらによりよい特性を保持しつつ、不均質形態を有するようにラテックス粒子を得ることである。さらに、これらの共重合体ラテックス粒子を改良して、たとえばプラスチックを含有するセメントボンド系のような最終適用において、望ましい反応を引き続き行わせることによって、利用製品としての向上をはかるようになっていいる。水性分散体ばかりでなく、再分散性粉末も、水性媒体中に再分散したあとも有利な特性は実質的に維持するようなものができる。加えて、ラテックス粒子

の不均質形態の意図どおりの設定や改質を可能とする、さらにまた加圧乳化重合を行うときのプロセスも提供される。

【0011】

この課題は、本発明による保護コロイドで安定化された共重合体ラテックス粒子で解決され、この粒子は、酢酸ビニル-エチレン共重合体と、必要であれば別のモノマーとをベースにした不均質形態を有しており、さらにこのラテックス粒子のエチレン含有量はモノマー全量に対して30重量%より少なく、またこのラテックス粒子は、外側相と内側相とを含み、この外側相は酢酸ビニルポリマーとこの外側相のモノマーに対しておよそ0～40重量%のエチレンを含み、内側相は酢酸ビニルポリマーとこの内側相のモノマーに対しておよそ0～40重量%のエチレンを含み、そしてこれら2つの相のうち少なくとも一方の相がエチレンを含む。

【0012】

不均質形態を有し、モノマー全量に対して30重量%より少ない全量となるエチレンを有する共重合体ラテックス粒子が得られ、個々の相によっては、エチレン含有量は、該当する相のモノマー全量に対しておよそ0～40重量%となる。本発明の特性をもたらすために、エチレンを含むポリマーが必ずしも両方の相に同時に存在しなくともよい。2つの相のうち1つの相だけが酢酸ビニルホモポリマー、必要であればエチレンを有しない酢酸ビニル共重合体を含んでいてもよい。

【0013】

上記で提示した課題を解決するためには、表示された重量を維持することが重要である、特に、モノマー全量に対して、エチレンの含有量は30重量%より低くなければならない。またエチレン含有量が、モノマー全量に対して、およそ2～30重量%であると好ましく、およそ5～25重量%であるとさらに好ましい。

【0014】

使用するモノマー、すなわち酢酸ビニル、エチレンおよび必要であれば別のモノマーの選択と量に応じて、望ましい特性が意図どおりの様式で設定できる。例

えば、本発明による共重合体のラテックス粒子のガラス転移温度 T_g を変更できる。いろいろなモノマーの重量比率は、それに対応して用いるラテックス粒子のフィルム形成のガラス転移温度 T_g (ASTM D 3418-82による中間温度) が改質作用を起こすように、単純な様式で選択され、 -70°C から $+110^{\circ}\text{C}$ が可能となる。このガラス転移温度は、たとえばDSC法で測定して、あるいはまたFox試行錯誤法 (T.G. Fox, Bull. Am. Phy. Soc. (IIシリーズ) 1, 123 (1956年) およびUllman's Enzyklopadie der Technischen Chemie, 19巻, 第4版, Verlag Chemie, Weinheim, 1980年 17/18ページ) で計算して理論的に決定できる。本発明においては、ガラス転移温度は示差走査熱分析 (differential scanning calorimetry; DSC) によって決定される。

【0015】

本発明による保護コロイド安定化共重合体ラテックス粒子において、外側相と内側相のガラス転移温度が異なると好ましい。特に、硬いほうの相、すなわち親水性の相のガラス転移温度 T_g がおよそ $20\sim35^{\circ}\text{C}$ で、柔らかいほうの相、すなわち疎水性の相の T_g がおよそ -40°C から $+20^{\circ}\text{C}$ であるとより好ましい。

【0016】

好適な実施態様によると、内側相の外側相に対する重量比率は、 $95:5\sim5:95$ 、特におよそ $75:25\sim$ およそ $40:60$ が好ましい。内側相の外側相に対する重量比の設定によって、結果的特性に影響を与えることもできる。例をあげると、共重合体ラテックス粒子では、酢酸ビニルモノマーから必須的に形成される外側相について、予想される適用のなかで、たとえば木に対する接着性を良好とすることができる。

【0017】

必要であれば、エチレンと酢酸ビニルモノマーばかりでなく、別のモノマーが一方または両方の相にあってもよい。本発明の範囲内においては、モノマーの選択に関して制限はない。別のモノマーとしては、脂肪族ビニル (C_3-C_{20}) -カルボン酸エステル、(C_1-C_{20}) -アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、必要であればエポキシおよび/またはヒドロキシル基に置換されたもの、脂肪族 (C_1-C_{20}) -アルコールマレイン酸ジエステル、スルホン化またはスルホン酸基-担

持モノマー、 α 、 β -不飽和カルボン酸、Nメチロール基-担持モノマー、 (C_1-C_2) -アルケニルメタクリル酸エステル、陽イオン性モノマー、ラジカル反応を行うジ-および/またはトリ-オレフィンとしての架橋性モノマーなどがある。このリストで言い尽くしたわけではなく、この場合に適切な共重合可能なモノマーとして別のものも当業者にとっては公知であろう。

【0018】

さらに、外側相内に、少なくともひとつのイオン性モノマーが含まれていると好ましい。これはこの相の疎水性を上げるものである。この用語「イオン性モノマー」とは、ひとつまたはそれより多くのプラスまたはマイナスの官能性を分子内に有するモノマーであれば、特に限定されない。これらには例をあげれば、陽イオン性の官能性を備えるモノマー、たとえば第4アンモニウム基に属する官能性、あるいは陰イオン性の官能性を備えるモノマー、たとえば、スルホン酸塩、硫酸塩、特にカルボン酸やその誘導体などがある。このイオン性モノマーの量は、該当する相のモノマー全量に対して、0.2～10.0重量%であると好ましい。

【0019】

本発明による酢酸ビニル-エチレンラテックス粒子における不均質形態の安定化をはかるために、架橋反応性を備えるさらなるモノマーがあってもよい。これらとしては公知の架橋性モノマーでよく、たとえばメタアクリル酸ビニル、アジピン酸ジビニル、メタアクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ブタンジオール、およびジメタクリル酸ヘキサジオールなどがある。

【0020】

不均質形態を有するビニル酢酸-エチレンラテックス粒子は、水性分散体としても、対応的にその水を除去した再分散性粉末としても、いずれの形で存在してもよい。意図する使用にあわせて、適切な形を常に変更できるのである。

【0021】

本発明はまた、不均質形態を有する共重合体ラテックス粒子の水性分散体の製造方法にも関し、この製造方法は、エチレンの形態をしたモノマー、酢酸ビニル

の形態をしたモノマー、および必要であれば別のモノマーを共重合させることによって行われ、いっぽうで保護コロイド、開始剤、および必要であれば表面活性剤とを導入し、

【0022】

(1) 保護コロイド、開始剤、および必要であれば表面活性剤の存在下で、そして必要であればエチレンの存在下で、エチレンを添加する場合にはエチレン圧を50 barより低く設定して、酢酸ビニルを乳化重合する工程、そして

【0023】

(2) (a) エチレン圧がおおよそ60 barより高くなるような量のエチレンを添加することによって、または (b) イオン性モノマー、および必要であればエチレンを添加することによって、酢酸ビニルでの乳化重合を続けて行う工程を含む。

【0024】

この製造方法によって、上記パラメータを正確に考慮しながら、本発明による共重合体ラテックス粒子の不均質形態を意図どおりに設定することができる。工程(1)では、保護コロイド、開始剤、および必要であれば表面活性剤の存在下で、さらに必要であればエチレンの供給を伴って、酢酸ビニルを乳化重合し、エチレンを添加する場合にはエチレン圧が常に50 barより低くなるように保つ。エチレン圧が50 barというのは、望ましい不均質形態を得るために維持しなければならない限界値である。

【0025】

酢酸ビニルの乳化重合は、必要であればエチレンの存在下で、保護コロイドの添加によって行われ、さらに必要であれば乳化剤のような表面活性剤が、安定剤として添加される。本発明では、保護コロイドおよび/または乳化剤としての安定剤は、限定されることなく選択できる。本発明で使用可能な乳化剤は、非イオン性乳化剤、たとえばアルキルアルコールDE15または25 (DE = degree of ethoxylation; エトキシ化度)、特にC₁₃-アルコールDE15または25、アルキルフェノールDE10または50、特にノニルフェノールDE10または50、ソルビタン脂肪酸エステル、エトキシ化脂肪酸エステル、グリセロール脂肪酸エステル、エトキシ化アルキルアミン；陰イオン性乳化剤、たとえば種々の脂肪酸のア

ンモニウム、ナトリウムまたはカルシウム塩、アルキルアリルスルホン酸、アルキルスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸エステル、エトキシ化アルキルエーテル硫酸塩、エトキシ化アルキルアリルエーテル硫酸塩、アルキルフェノールエーテル硫酸塩、ジアルキルスルホ琥珀酸塩 (dialkyl sulphosuccinates)、そして陽イオン性乳化剤、たとえば特にアルキルアンモニウムアセテート、第4アンモニウム基含有化合物やピリジニウム化合物がある。

【0026】

保護コロイドとして、たとえばポリエチレンオキシド、スターチおよびスターチ誘導体、ゼラチン、カゼインおよび他の水溶性プロテイン、水溶性セルロース誘導体、たとえばヒドロキシエチルセルロース、ポリサッカリド、水溶性ポリアクリレート、たとえばアクリル酸共重合体、酸化エチレン-酸化プロピレンのブロック共重合体、ポリビニルアルコールおよび/またはポリビニルピロリドン、そして官能性が付与されたポリビニルアルコール、たとえばアセトアセタール化されたポリビニルアルコールが使用できる。さらにまた適切な保護コロイドが、Houben-Weyl、Methoden der organischen Chemie、XIV/1巻、Makromolekulare Stoffe、Georg Thieme Verlag、Stuttgart、1961年、411-420ページに出ている。本発明において特に好適な保護コロイドは、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、スターチ誘導体および/またはポリビニルピロリドンであり、ポリビニルアルコールがとりわけ好適である。これは部分的に加水分解されて、すなわち、およそ5から20%の範囲の種々の含有量のポリ酢酸ビニルと一緒に使用することも可能である。工程(1)で用いるモノマーもまた保護コロイドにグラフトしてもよい。ただし、これは絶対に必要ではない。好適な実施態様では、モノマー全量に対して、保護コロイドはおよそ2.0~20重量%の量で用いられる。

【0027】

エチレンは必ずしも工程(1)に存在するものではないので、工程(1)からの相は、必須的に、酢酸ビニル、および必要であれば別のモノマーからだけ、作られることも可能であることが指摘される。エチレンをさらに加えるならば、エチレン圧を50 barより低く、好ましくはおよそ10~およそ49 barに維持させ

ると有用となる。エチレンを工程（１）で使用する場合、酢酸ビニル１重量部あたり、およそ０．０１～０．５重量部であると好ましい。

【００２８】

続く工程（２）では、２つの代替しあうプロセス変形が可能である。２つの変形のうちどちらを選ぶかによって、意図どおりの様式で、コア-シェル型、または逆のコア-シェル型の重合を行うことができる。変形（a）によれば、エチレンの添加を始めるにあたってそのエチレン圧がおよそ６０barより高くなるような量のエチレンを添加する。ただしこれは、工程（２）における乳化重合全体を通してエチレン圧がこの値に維持されることではないし、この値の範囲にあるということでもない。およそ６０barより高い添加圧で最初のエチレン添加をしたあと、このエチレン圧は、供給されるエチレンが重合プロセスによって消費されてゆくため、低下し続ける。工程（２）における作動は、エチレンの初期圧がおよそ６１～およそ１２５barで起こるのが好ましい。工程（１）でできたポリマーが、保護コロイドにグラフトされると、本発明の前記変形（a）で逆コア-シェル重合が起きる。すなわち、工程（１）から生じた相が、得られた酢酸ビニル-エチレンラテックス粒子内の外側相となり、工程（２）、変形（a）から生じた相は常に、酢酸ビニル-エチレンラテックス粒子内の内側相となる。

【００２９】

本発明のプロセスで変形（b）を選ぶと、乳化重合を続けるにあたって、１つまたはそれより多くのイオン性モノマー、および必要であれば追加のエチレンの添加を伴う。上記したように、工程（１）の後に変形（２）（b）を続けると、コア-シェル重合が成される。これは、工程（１）で生じた相が内側相になって、工程（２）で生じた相が外側相になったということである。イオン性モノマーを使った場合、その後、外側相は常に親水性の相となる。

【００３０】

かくして、個々の相によっては、エチレンおよび酢酸ビニルの含有量を示した範囲内で変形可能に設定できるばかりでなく、上述のプロセス条件の選択によって、意図どおりの様式で、本発明による共重合体ラテックス粒子の望ましい不均質形態ができる。

【0031】

乳化重合は、シードラテックスを使っても行わせることができ、その含有量はモノマー全量に対しておよそ0.1～20重量%である。単分散ラテックスを製造するのに特に適切ないわゆる播種重合においては、均一粒径を有するラテックスを最初に導入しておく。重合させるモノマーを、モノマー供給処理において、前記シードラテックス内に入れる。最初から提供されているラテックス粒子の容積は増加するものの、数としては増加せず、同時に系の単分散性は維持するようにして、重合が行われる。粒子の数は最初に導入された分率に比例し、粒径分布はまとまったものが得られる。

【0032】

基本的に、本発明によるプロセスは連続的にも、半連続的にも、バッチプロセスとしても行うことができる。さらにまた、本発明のプロセスを行うためには、乳化重合の基礎的態様を考慮しなければならない。かくして、重合を行うのに、たとえばラジカル開始剤を使用することになる。本発明では、開始剤を選択するのに関して、限定はない。本発明で使用するラジカル開始剤は、水溶性でもモノマー溶解性のものでもよい。適切な水溶性の開始剤としては、ペルオキシ二硫酸とのナトリウム、カリウム、およびアンモニウム塩、過酸化水素と水溶性アゾ化合物、たとえば2,2-アゾビス(2-アミノプロパンジヒドロクロライド)、2,2-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロチオンアミド]および2,2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)-プロパン]-ジヒドロクロライドがある。適切なモノマー溶解性開始剤としては、有機ヒドロペルオキシド、たとえばt-ブチルヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシドおよびジイソプロピルフェニルヒドロペルオキシド、そして有機過酸化物、たとえば過酸化ジベンゾイル、過酸化ジラウリルおよび過酸化ジアセチル、そしてモノマー溶解性アゾ化合物、たとえば、アゾイソブチロニトリルがある。開始剤の混合物も使用可能である。

【0033】

ラジカル開始剤のかわりに、上記の種類のラジカル開始剤および水溶性還元剤から形成される開始系を用いることも可能である。実際のラジカル開始剤は重合

を通して結果的に形成され、この重合は、たとえば上記開始剤の熱分解によって、さらに水性還元剤と開始剤との反応によっても起こる。この水溶性還元剤は、開始剤に対する活性剤として機能する。適切な還元剤としては、アスコルビン酸、硫酸、亜硫酸水素、および異性重亜硫酸のナトリウム、カリウム、およびアンモニウム塩、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、酒石酸、クエン酸およびグルコースなどがある。これらは重金属塩と組み合わせて使うこともできる。還元剤の使用量は一般的に、添加されるモノマー全量に対して0.01～2重量%である。還元剤は一般的に重合中に供与される。開始剤または開始剤との組み合わせ物の使用量は普通、モノマー全量に対して0.01～2重量%である。特に好ましいのは、過硫酸とのナトリウム、カリウム、およびアンモニウム塩、過酸化水素、およびトブチルヒドロペルオキシドを、還元剤、たとえばホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムや重硫酸ナトリウムと組み合わせたものなどである。

【0034】

使用条件中のひとつの機能として、付随的に従来からの添加剤を用いてもよい。例としては、増粘剤、顔料、防炎性増加材料、増量剤 (filler)、強化剤、皮膜形成補助剤、酸化防止剤、かび防止剤、消泡剤、可塑剤、防腐剤、湿潤剤、流動変更補助剤、樹脂、接着補助剤、粘着防止剤、その他があり、これらを従来どおりの量で添加できる。

【0035】

本発明によれば、分散体の製造は、乳化剤なしでも行えるし、必要であれば少量の乳化剤を使ってもよい。この乳化剤の使用割合は、およそ0.2～3重量%が適切である。

【0036】

重合はおよそ40～100℃で行われると好ましく、およそ60～90℃で行われると特に好ましい。温度は、たとえば用いる開始系によって決る。個々のケースによっては、開始温度がおよそ70℃であると好ましい。重合中の発熱反応による発熱を用いて、反応温度を80～90℃に調整し、この指示温度範囲を越えないように冷却しなければならない場合がある。生じる熱の全量を取り除いて

、反応のあいだ、およそ70℃の開始温度を維持するように、さらにその温度以下に落とすことさえある。また個々のケースによっては、オートクレーブ内で作用させることも可能であり、こうすると100℃より高い温度で重合ができるようになる。工程(1)では、温度がおよそ40～100℃であると好ましく、工程(2)では、60～90℃であると好ましい。

【0037】

不均質形態を有する酢酸ビニル-エチレンラテックス粒子は、本発明によって製造された分散体ばかりでなく、再分散性粉末としても存在でき、これは上記の水性分散体から、該当する水を除いて得られる。水の除去、すなわち分散体の乾燥は、特に噴霧乾燥や凍結乾燥で行われる。水性分散液の乾燥のための特に好適なプロセスは、噴霧乾燥であり、水性分散体が高温空気流中に噴霧され脱水されるものである。乾燥空気と噴霧される水性分散体が、同じ方向でドライヤーを通ると好ましい。再分散性粉末は、粒子化された最終混合物として、単に水で攪拌するだけで、使用できる。意図される利用機能に合わせて、これら粉末は、水中で再分散されたり、あるいは水中で多少集まったようになっていてもよい。

【0038】

本発明による水性分散体や再分散性粉末としての不均質形態を有した、酢酸ビニル-エチレンラテックス粒子は種々のものに使用できる。たとえば、複合およびコーティングモルタル、セメント用ペイントやプラスチック、プラスチックを含有するセメントボンド系、特にモルタル、そしてセメントを含まないプラスチックボンドバインダー、特にセメントを含まないモルタル、せっこうモルタル、下塗り (primers)、しっくい、カーペット、材木、粉末および床用接着材、そして壁紙のり、分散粉末化された染料およびグラスファイバー複合材料系などである。本発明の水性分散体と、それから乾燥によって得られるラテックス粒子、特に再分散性粉末としてのラテックス粒子は、セメント建築用接着剤を改質するのに、特に加工性を改良し耐水性を高めるのに、適している。タイル接着剤での好適な使用ばかりでなく、一般的な性状のセメント含有製品で使用することも重要である。

【0039】

本発明からは数多くの利点が得られる。本発明によるラテックス粒子は、酢酸ビニルとエチレンのモノマーに関して、その組成が極めてフレキシブルで種々変更できることに特徴づけられており、そして実際の割合を、上記したエチレン含有量の限定内でランダムに設定できる。不均質形態は、すなわち、得られたエチレン-酢酸ビニルラテックス粒子内において、いずれを外側相として機能させ、内側相として機能させるかを、プロセスパラメーターの選択によって設定できる。これによって、不均質形態を有するラテックス粒子の望ましい特性に、意図どおりの様式で影響を与えることが可能となった。あるいは意図通りの様式でこれらのラテックス粒子を改質できるようになった。さらにこれによって、添加する粒子の作用が向上することによって改質されるはずの基材の特徴的外形のコントロールができるようになる。そして、向上した加工性、より良い硬化挙動（接着性）、良好な耐水性、高度な保存性など、大変に好適な特徴を有した最終製品が得られる。かくして、製品の具現化においても取扱い易さにおいても、他の不均質酢酸ビニル-エチレンラテックス構造と比べて、この製品の性能および取扱いは顕著に向上し、その結果、本発明によって製造された製品は従来技術の製品より優れたものとなる。この発明的な改質可能なラテックス形態は結局、ラテックス粒子の驚くべき特性に導かれる。

【0040】

以下に、本発明を実施例に関してさらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の教唆するところを限定しようとするものではない。そして本発明の開示の範囲内でさらなる別の実施例も、当業者にとっては明らかであろう。

【0041】

実施例1

重合は2工程で行われる。第1工程は、酢酸ビニルの重合を行い、酢酸ビニルの全量のおよそ25%が重合される。第2工程では、酢酸ビニルとエチレンの共重合体が製造される。

【0042】

工程1

温度制御器と攪拌機とを備えた10リットル加圧反応器に、リン酸を用いてpH

値を4.0～4.3に設定した溶液を入れた。この溶液は、4%水溶液として20℃での粘度がおよそ5.5 mPasで醎化度がおよそ88モル%のポリビニルアルコールの25%水溶液34.8gと、4%水溶液として20℃での粘度がおよそ23 mPasで醎化度がおよそ88モル%のポリビニルアルコールの10%水溶液6.9gと、Triton X-405（ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、union carbide社）20.0gと、Tamol 850（Rohm & Haas社）4.0gと、1%硫酸鉄水溶液8.8gと、そして水を1660gを含む。次いで、この反応器を窒素で掃気し、攪拌機を550 r.p.m.に設定した。880gの酢酸ビニルを加えた後、反応器を閉じて、窒素で2回掃気し（1.5から2.5 bar）エチレンで1回掃気して（3.5 bar）、実質的に全部の酸素を除去した。それから、反応器の内容物を50℃まで加熱し、装置のために、エチレン圧を7 barに設定し、20分間バランスさせた。

【0043】

次いで、過酸化水素の30%水溶液10gと水210gとを含む開始剤溶液1と、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム10g、酢酸ナトリウム0.6g、および水210gを含む開始剤溶液2を、それぞれのケースで80 ml/hずつ平行的に提供することによって、反応を開始した。重合開始の後、開始剤溶液は、およそ20分間以内に反応温度が79℃に達するように、供与された。重合温度は74～79℃に1時間維持させ、その間に、開始剤溶液の46%が消費された。そしてこの反応混合物を50℃まで冷却した。取られた分散体サンプルから26.2%の固体が出てきた。

【0044】

工程2

1時間以上で、酢酸ビニル2550gを反応器に50℃で供与した。半分を添加したあと、エチレン圧は48 barまで上がった。残りの酢酸ビニルを加えた後、エチレン圧は61 barに設定され、10分間バランスさせた。重合反応を、新鮮な開始剤溶液を通して再スタートした。開始剤溶液3は、70%の α -ブチルヒドロペルオキシド37.0gと、水630gとを含み、開始剤溶液4は、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム23.6g、酢酸ナトリウム1.6g、および

水6309を含む。反応温度は82から89℃に設定した。酢酸ビニルの残余量が2.0重量%より低くなって（およそ2.5時間後）、開始剤溶液の80%が消費されてから、反応混合物を冷却して、60℃でガス抜き容器内に移した。ここで、分散体が未反応エチレンから遊離した。残りの開始剤溶液3+4を加えることによって、酢酸ビニルの残余含有量が、0.5%より低下した。55.6%の固体が現れ、粘度は1790mPas（Brookfield、10r.p.m.、スピンドル3使用）、pH値は3.5、そしてガラス転移温度は-4.8から+29.5℃であった。

【0045】

実施例2

実施例1を繰り返した。ただしTritonX-405は用いなかったし、第1工程においては、17009の酢酸ビニルを重合した。これは全量に対し50%に相当する。反応温度は74から82℃で、開始剤溶液1+2の50%が消費された。第1工程の最後に、38.7%の固体が現れた。実施例1と同様に、酢酸ビニルとエチレンの共重合体が第2工程で製造された。1時間以上かけて、酢酸ビニル17009を供与して、エチレン圧を61barに設定した。反応時間は75分間だった。固体は56.8%にまでなり、粘度は3300mPas、pH値は4.0、そしてガラス転移温度は-10.6～+27.9℃であった。

【0046】

実施例3

実施例1を繰り返した。ただしTritonX-405は用いなかったし、第1重合相の開始に先だってエチレン圧は49barに設定した。開始剤溶液1は、過酸化水素の30%水溶液37.6gと水840gとを含み、開始剤溶液2は、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム33.8g、酢酸ナトリウム2.4g、および水840gを含む。反応器温度は82～85℃で65分間維持され、開始剤溶液1+2の38%が供与された。第1工程の最後に、29%の固体が現れた。反応温度は82～85℃のままにしておき、75分間以上かけて、酢酸ビニル25509を供与した。開始剤溶液1+2の提供をおよそ3.5時間にわたって維持させて、重合反応を続けて、開始剤溶液の75%を消費した。固体は50.4%にま

でなり、粘度は1050 mPas、pH値は3.5、そしてガラス転移温度は+8.3 ~ +27.9℃であった。

【0047】

実施例4

実施例3を繰り返した。第1工程で1700gの酢酸ビニルを重合させた。これは全量の50%に相当する。第1重合工程の開始に先だって、エチレン圧は49 barに設定した。反応器温度は82~85℃で40分間維持され、開始剤溶液1+2の28%が供与された。第1工程の最後に、40.8%の固体が現れた。

【0048】

反応温度は82から85℃のままにしておき、85分間以上かけて、酢酸ビニル1700gとビニルスルホン酸ナトリウム31g (SVS、25%水溶液)とを供与した。開始剤溶液1+2の提供を170分間以上にわたって維持させて、重合反応を続けて、開始剤溶液の97%を消費した。固体は57.0%にまでなり、粘度は2400 mPas、pH値は3.8、そしてガラス転移温度は+0.9~+19.2℃であった。

【0049】

比較例1

実施例1を繰り返した。ただし酢酸ビニルの全体量(3400g)を1回のバッチで添加した。開始剤溶液1は過酸化水素の30%水溶液37.2gと水840gとを含み、開始剤溶液2は、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム33.6g、酢酸ナトリウム2.4g、および水840gを含む。エチレン圧は50℃で38 barに設定した。反応器温度は77~83℃で150分間維持された。固体は56.1%にまでなり、粘度は1730 mPas、pH値は4.0、そしてガラス転移温度は+8.4℃であった。

【0050】

実施例5

実施例1から4の分散体をユーザー用(customer)モルタル配合でテストした。このために、3.3%の分散体(固体分)と全量で23%の水とを添加し、その後混合した。得られたモルタルを「Seekiefer」(10×10 cm)木材板に塗っ

て、続いて、ストーンウエアタイル（10×10 cm）をそのモルタル床に配した。普通の天候条件下で（23℃で相対大気湿度50％）7日後、ANSI A118.4に基づいて、保持力強度を測定した。この結果を下の表1にまとめた。

【0051】

【表1】

ANSI A118.4に基づいた、保持力強度

分散体	ベースとなる重合体	保持力強度
実施例1	VA/EVA	7.9 kg/cm ²
実施例2	VA/EVA	8.9 kg/cm ²
実施例3	EVA/VA	5.5 kg/cm ²
実施例4	EVA/VA+SVS	7.8 kg/cm ²
比較例1	EVA	4.6 kg/cm ²

【0052】

表1の値から、特性が、本発明によるプロセスを用いた意図通りの様式で得られ、該当する相によって優越されていることが明らかである。かくして優れた特性が最終的な適用でも得られるようになる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/EP 99/08892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F263/04 C09J151/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 795 591 A (AIR PROD & CHEM) 17 September 1997 (1997-09-17) examples 3,4	1,2,4,5, 7,8,10
X	US 4 118 356 A (DEVONA JAMES E ET AL) 3 October 1978 (1978-10-03) column 1, line 57 -column 2, line 40; claims 1,2,8	1,2, 4-10,15
X	US 3 644 262 A (STEHLE PETER FALLON ET AL) 22 February 1972 (1972-02-22) the whole document	1-19
X	US 5 073 578 A (MEREDITH ALOYSIUS G ET AL) 17 December 1991 (1991-12-17) the whole document	1-17
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 March 2000

Date of mailing of the international search report

30/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5518 Patentstein 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 840-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 840-3010

Authorized officer

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 99/08892

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 975 320 A (GOLDSTEIN JOEL E ET AL) 4 December 1990 (1990-12-04) the whole document	1
A	US 4 164 489 A (DANIELS WILEY E ET AL) 14 August 1979 (1979-08-14) the whole document	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 99/08892

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0795591 A	17-09-1997	US 5874498 A	23-02-1999
		CA 2199074 A	11-09-1997
US 4118356 A	03-10-1978	DE 2459707 A	19-06-1975
		FR 2254589 A	11-07-1975
		IT 1026028 B	20-09-1978
		JP 50092984 A	24-07-1975
		NL 7416510 A	20-06-1975
		SE 7415852 A	19-06-1975
US 3644262 A	22-02-1972	AU 4804172 A	26-04-1974
		BE 756042 A	15-02-1971
		CA 932888 A	28-08-1973
		DE 2301099 A	18-07-1974
		DE 2045331 A	13-05-1971
		FR 2061282 A	18-06-1971
		GB 1305481 A	31-01-1973
		US 3714105 A	30-01-1973
US 5073578 A	17-12-1991	AT 127133 T	15-09-1995
		AU 7126191 A	29-08-1991
		CA 2036816 A	24-08-1991
		DE 69112453 D	05-10-1995
		DE 69112453 T	29-02-1996
		EP 0444827 A	04-09-1991
US 4975320 A	04-12-1990	CA 2008617 A, C	01-08-1990
		DE 69015217 D	02-02-1995
		DE 69015217 T	04-05-1995
		EP 0381122 A	08-08-1990
		ES 2068926 T	01-05-1995
		JP 3197505 A	28-08-1991
		KR 9306443 B	16-07-1993
US 4164489 A	14-08-1979	AU 525896 B	09-12-1982
		AU 4600279 A	01-11-1979
		BR 7902493 A	30-10-1979
		CA 1121533 A	06-04-1982
		EP 0005073 A	31-10-1979
		IN 149868 A	15-05-1982
		JP 1418517 C	22-12-1987
		JP 54145783 A	14-11-1979
		JP 62021801 B	14-05-1987
		MX 6364 E	21-05-1985
		ZA 7901962 A	30-04-1980

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 J 3/12		C 0 8 J 3/12	Z
	1 0 1		1 0 1
	C E R		C E R
C 0 9 J 131/04		C 0 9 J 131/04	
//(C 0 8 F 218/08		(C 0 8 F 218/08	
210:02)		C 0 8 F 210:02)	
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, B J, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K E, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, C R, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, F I, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, I D, I L, I N, I S, J P, K E, K G, K P, K R, K Z, L C, L K, L R, L S, L T, L U, L V, M A, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, N Z, P L, P T, R O, R U, S D, S E, S G, S I, S K, S L, T J, T M, T R, T T, T Z, U A, U G, U S, U Z, V N, Y U, Z A, Z W			
(72)発明者 ブラッド・フローリン アイ. アメリカ合衆国 ニュージャージー 08809 クリントン ノーススロープ 4			
(72)発明者 クック・ウェンディー ジェイ. イギリス国 サリー SM2 5 E R サ ットン キャベンディッシュロード 18			

F ターム(参考) 4F070 AA11 AA13 AA27 AA28 AA32
AA37 AB09 AB11 DA33 DA34
DC05 DC12
4J002 BF02W BF02X BF03W BF03X
GJ01 GL00 HA07 HA09
4J011 BA03 BB01 BB07 BB09 KA15
KA16 KA17 KA18 KA20 KA30
KB02 KB03 KB13 KB14 KB19
KB29
4J040 DE031 JA03 JB09 LA02
MA08 MB02 MB03 NA10 NA12
4J100 AA02Q AG02R AG04P AG05R
AJ01R AL03R AL04R AL05R
AL09R AL10R AL34R AL75R
AS01R AS11R AS21R AU39R
BA03R BA27R BA55R BA56R
CA04 CA05 CA23 EA07 EA11
FA03 FA05 FA20 FA28 FA29
FA37 JA03 JA67